M 相六角铁氧体的固相法与溶胶凝胶法制备及磁电性能研究

杨瑞鑫[1]，王松伟[1,2]，张　鑫[1,2]，崔梦范[1]，张亚乐[1]，邓胜龙[1]，周　欣[1]

（1. 桂林电子科技大学 材料科学与工程学院，广西 桂林　541004；
2. 桂林电子科技大学 广西电子信息材料构效关系重点实验室，广西 桂林　541004）

摘　要：为探究 $BaFe_{10.2}Sc_{1.8}O_{19}$ 样品在室温下的磁电耦合性能，使用固相法和溶胶-凝胶法制备 $BaFe_{10.2}Sc_{1.8}O_{19}$ 样品。使用 X 射线衍射仪确定物相结构，样品均为单相多晶体，其空间群是 $P6_3/mmc$。使用场发射扫描电镜观察表面形貌，固相法制备的样品成分分布不均匀，存在"富钪相"；溶胶凝胶法制备的样品的成分分布均匀，晶粒呈六角形貌，晶粒尺寸约 3～5 μm。分别对溶胶凝胶法和固相法制备的样品的磁性进行研究，结果表明，固相法在 250 K 左右发生相转变，室温下的磁滞回线并未表现出磁电耦合的行为；而溶胶凝胶法制备的样品在 330 K 附近发生磁相变，结合此相变点上下温度的磁滞回线的研究，表明该相变对应亚铁磁到锥形磁结构的变化。磁电容和磁化强度随磁场类似的变化关系表明，该锥形磁结构能够诱导铁电极化，这可以根据反 DM 相互作用来理解。

关键词：六角铁氧体；溶胶凝胶法；锥形磁结构；磁电耦合；磁介电效应

中图分类号：TQ581　　　　**文献标志码**：A　　　　**文章编号**：1673-808X(2023)01-0069-07

Preparation and magnetoelectric properties of M-type hexagonal ferrite by solid state reaction and sol-gel

YANG Ruixin[1], WANG Songwei[1,2], ZHANG Xin[1,2], CUI Mengfan[1], ZHANG Yale[1], DENG Shenglong[1], ZHOU Xin[1]

(1. School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China;
2. Guangxi Key Laboratory of Structure-Activity Relationship for Electronic Information Materials, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: In order to investigate the magnetoelectric coupling performance of $BaFe_{10.2}Sc_{1.8}O_{19}$ samples at room temperature, $BaFe_{10.2}Sc_{1.8}O_{19}$ samples were prepared by solid phase method and sol-gel method. The phase structure was determined by X-ray diffraction, the prepared samples are all single-phase polycrystals with a space group of $P6_3/mmc$. The surface morphology was observed by field emission scanning electron microscopy, the samples prepared by solid phase method show that there is not uniform in composition and a "scandium-rich phase". The morphology analysis of the sample prepared by sol-gel method shows that the grains of $BaFe_{10.2}Sc_{1.8}O_{19}$ exhibit uniform distribution with hexagonal platelet-shaped structure, and the grain size is about 3-5 μm. The magnetic results of the samples prepared by the sol-gel method and the solid state reaction show that the solid state reaction sample undergoes phase transition at about 250 K, and the hysteresis line does not exhibit magnetoelectric coupling behavior at room temperature; Temperature and magnetic field dependence of magnetization for the sample prepared by sol-gel method show that $BaFe_{10.2}Sc_{1.8}O_{19}$ exhibits ferrimagnetic to conical spin structures phase transition near 330 K. Magnetic field dependence of magnetocapacitance is similar to the behavior in magnetization, which indicate that the systems exist ferroelectric polarization induced by the conical spin structures. It can be understood by the inverse Dzyaloshinskii-Moriya model.

Key words: hexaferrite; sol-gel method; conical magnetic structure; magnetoelectric coupling; magnetodielectric effect

---

收稿日期：2022-03-30

基金项目：国家自然科学基金(51802052)；广西信息材料重点实验室基金(191004-Z，201021-Z 201020-Z，211014-Z)

通信作者：张鑫(1980－)，女，教授，博士，研究方向为新型电、磁材料的制备、结构与物性，多铁性起源与磁电耦合效应的物理机制。E-mail：xzhang80@163.com

引文格式：杨瑞鑫，王松伟，张鑫，等. M 相六角铁氧体的固相法与溶胶凝胶法制备及磁电性能研究[J]. 桂林电子科技大学学报，2023，43(1)：69-75.

室温单相强磁电耦合材料引起了研究人员很大兴趣。单相磁电耦合是指铁磁性与铁电性共存于同一材料，且相互之间存在耦合的现象，在电写磁读存储器、多态存储器和传感器方面有很大的应用潜力[1]。迄今为止，仅发现了为数不多的室温单相磁电耦合材料，且磁电耦合强度大都较弱。目前，研究较多的室温单相多铁材料有 $BiFeO_3$ 及以其为基的化合物[2-3]和六角铁氧体[4-5]。近年来，六角铁氧体因其圆锥形磁结构引发的磁电耦合效应引起了广大研究者的巨大兴趣。

六角铁氧体的晶体结构可描述为由 R，S，T 块相互叠加而成，其中 S 为 $(Ba,Sr)Fe_4O_8$，R 为 $[(Ba,Sr)Fe_6O_{11}]^{2-}$，T 为 $(Ba,Sr)_2Fe_8O_{14}$。M 型的堆叠方式是 $RSR*S*$（带"*"表示其绕 c 轴旋转 180°），空间群为 $P6_3/mmc$。六角铁氧体的磁电耦合效应首次在 $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Zn_2Fe_{12}O_{22}$ 样品中被发现[6]，并由此引发了许多关于六角铁氧体的研究。先后在 Y 型、M 型和 Z 型六角铁氧体中发现了磁电耦合效应[7-10]。2010 年 Kitagawa 等[4,11]在 Z 型六角铁氧体 $Sr_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ 样品中观察到了室温下的磁电耦合效应。2018 年 Zhai 等[12]在 10 K 下测得了 $Ba_{0.4}Sr_{1.6}Mg_2Fe_{12}O_{22}$ 单晶样品的磁电耦合系数，这是迄今为止最大的磁电耦合系数。2021 年 Hirose 等[5]使用旋转磁场法制备的 $BaSrCo_2Fe_{11}AlO_{22}$ 样品得到了室温下最大的磁电耦合系数，是其原有固相制备方法的 5 倍，与单晶样品的磁电耦合强度相当。

M 型六角铁氧体的磁性能是由 Fe^{3+} 提供的，包含自旋向上的 Fe^{3+} 和自旋向下的 Fe^{3+}。它们之间的相互作用在某种条件下可以产生螺旋锥形磁结构，该结构可以用自旋流(Spin current)模型[13]或反 Dzyaloshinskii-Moriya(DM)相互作用模型[14]进行解释，不考虑潜在的化学晶格的对称性，该模型电极化可表示为

$$P = A\sum_{ij} e_{ij} \times (\boldsymbol{S}_i \times \boldsymbol{S}_j)。\qquad (1)$$

其中：$\boldsymbol{S}_i$ 与 $\boldsymbol{S}_j$ 分别代表处于 i 和 j 位置的自旋矢量；$\boldsymbol{e}_{ij}$ 为连接 2 个相邻自旋 $\boldsymbol{S}_i$ 和 $\boldsymbol{S}_j$ 的矢量；A 代表自旋之间的交换作用和自旋轨道之间的相互作用。

M 型六角铁氧体因不存在 T 块结构，晶体结构较为简单，在制备上相比于其他的六角铁氧体来说相对容易，但其大多数研究是关于磁性和吸波特性，对于磁电耦合的研究较少。由文献[15-16]可知，Sc 替代和 Co-Ti 共替代样品中存在室温下的磁电耦合效应。Sc 替代首先在 2010 年由 Tokunaga 等[9]在 $BaFe_{10.35}Sc_{1.6}Mg_{0.05}O_{19}$ 单晶样品中发现了磁电耦合效应，但耦合温度较低（＜200 K）；后来汤如俊等[15,17-18]对多晶 $BaFe_{10.2}Sc_{1.8}O_{19}$ 样品的介电、磁电容和阻抗谱等进行了测试，表明该多晶样品中存在室温下的磁电耦合效应。

样品的制备方法对电性能的影响较大，尤其是多晶样品，其晶界、晶粒、孔隙等分布不同会影响样品的电阻率。固相法和溶胶凝胶法是制备六角铁氧体的常用方法[4,11,19]。固相法制备过程简单，但对于掺杂体系易出现混合不均匀的情况。溶胶凝胶法相对固相法过程稍繁琐，但一般合成的样品晶粒细小均匀、致密性高，能够改善样品的电学性能，尤其对于铁电极化测量非常有利[19-20]。因此，利用溶胶凝胶法制备 $BaFe_{10.2}Sc_{1.8}O_{19}$ 样品，并与固相法进行比较；分别对样品的相组成和表面形貌进行表征，对样品的磁性能与磁介电性能进行测试。

1　实验方法

1.1　实验原料及样品制备

使用固相法制备 $BaFe_{10.2}Sc_{1.8}O_{19}$。原料为 Fe_2O_3，$BaCO_3$ 和 Sc_2O_3，纯度均在 99.9%以上。将 3 种原料按照化学计量比称量、研磨，均匀后在温度 1 000 ℃下预烧 10 h；预烧完成后，加入 PVA，进行研磨、压制成片，然后在 1 250 ℃下烧结 32 h，即可得到所需的样品。

使用溶胶凝胶法制备 $BaFe_{10.2}Sc_{1.8}O_{19}$ 样品。原料为分析纯的 $Ba(NO_3)_2$，$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$，$Sc(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ 和 $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$。将 $Ba(NO_3)_2$，$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$，$Sc(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ 原料按照化学计量比称量并混合溶解；按照 $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$：金属阳离子(Fe^{3+}、Ba^{2+}、Sc^{3+})为 1.2∶1的比例称量 $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$；将前两者溶解混合，滴加氨水至中性；然后在 80 ℃水浴锅中搅拌至凝胶状，溶胶凝胶法的前驱体制备完成。将前驱体在 500 ℃下煅烧 4 h，在煅烧得到的粉末中滴加 PVA 并压制成圆片，1 250 ℃下烧结 5 h。

分别将固相法和溶胶凝胶法烧结完成的圆片表面打磨、抛光，在样品表面涂抹银电极，以测试介电性能。

1.2　样品表征

使用日本理学 Smart Lab 9 kW、Cu 靶 X 射线衍射仪对样品的 X 射线衍射图谱(XRD)进行表征；使用 FEI 公司生产的 Quanta 450 FEG 扫描电子显微镜(SEM)对样品的表面形貌进行观察，其配备的

EDS 能谱可对元素分布情况进行分析；使用美国 Quantum Design 公司生产的综合物性测量系统（physical property measurement system，简称 PPMS）和英国 WK 公司生产的精密阻抗分析仪 6500B 对样品的磁、磁电容进行测试。

2　结果与讨论

2.1　XRD 分析

采用不同制备方法所得样品的 XRD 图谱如图 1 所示，(a)、(b)分别为固相法、溶胶凝胶法制备的样品的 XRD 图谱。将 XRD 图谱与标准的 $BaFe_{12}O_{19}$ 图谱的 PDF 卡片(PDF＃74-1121)进行对比(图中的红线表示标准的 PDF 卡片衍射峰位)，可发现 2 种样品的 XRD 的图谱相比于标准图谱均向左发生明显偏移，这是由于 Sc^{3+} 半径大于 Fe^{3+} 半径，Sc^{3+} 的掺杂使晶面间距变大，从而导致 XRD 图谱向左偏移。这表明使用固相法和溶胶凝胶法都成功地使 Sc^{3+} 占据了 Fe^{3+} 的位置，导致了晶格畸变。结果表明，所有出现的峰都可以由 M 相 $BaFe_{12}O_{19}$ 的标准峰向左偏移得到，每个峰位都有对应的晶向，并未有杂峰出现。

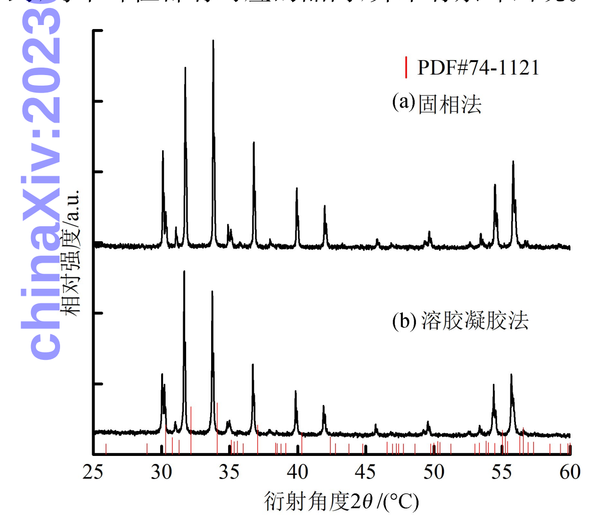


图 1　固相法、溶胶凝胶法 $BaFe_{10.2}Sc_{1.8}O_{19}$ 的 X 射线衍射图

2.2　SEM/EDS 分析

使用 SEM/EDS 对样品的表面形貌、成分及其元素分布情况进行表征。

图 2(a)为固相法制备 $BaFe_{10.2}Sc_{1.8}O_{19}$ 样品表面形貌图，可以看出图中明显分为 2 个部分，中间的深颜色部位和边上一圈的浅颜色部位，为了探究其中元素的分布情况，使用 EDS 进行分析。图 2(b)、(c)、(d)分别为 Fe 元素、Sc 元素和 Ba 元素的 EDS 图谱，可以明显地看出 Fe 元素与 Sc 元素在图 2(a)中对应的深色区域和浅色区域的分布不均匀：Sc 元素的 EDS 图谱在图 2(a)中的深颜色区域颜色发生了明显地加深，而 Fe 元素在这个区域颜色则有所减弱；Ba 元素的分布则整体较为均匀。将 Sc 元素颜色较深的区域定义为“富钪相”，在整个样品中均存在这种不均匀的现象，这导致了整个样品元素分布的不均匀。对图 2(a)中的深颜色区域和浅颜色区域的样品成分进行确定，图 2(a)标注的 1 号、2 号分别对应表 1 中的 1、2，表 1 为标记点对应位置不同元素原子百分比数据。从表 1 可看出，1 号“富钪相”中的点，其中 Sc 元素的原子百分比很高，而 Ba 元素则几乎不存在，Fe 元素的含量很少；2 号对应元素比例几乎与化学方程式 $BaFe_{10.2}Sc_{1.8}O_{19}$ 的元素比例相当，但 Sc 元素的比例相对于样品的化学式还是相对较高，推测是由于“富钪相”中的 Sc 元素发生了扩散导致。

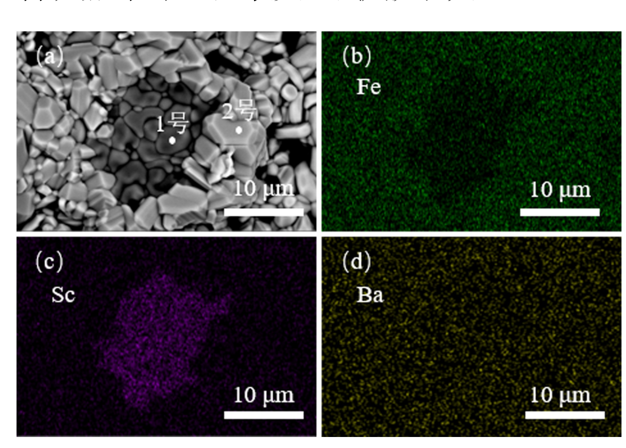


图 2　固相法 $BaFe_{10.2}Sc_{1.8}O_{19}$ 样品的 SEM 和 EDS 分析

表 1　固相法样品的点分布原子百分比　%

元素类别	Fe	Sc	Ba
1	10.27	18.23	0
2	19.04	4.29	2.12

图 3(a)为使用溶胶凝胶法样品的表面形貌，可以看出样品有规则的六角形貌，且晶粒均匀细小，平均的晶粒尺寸在 3～5 μm。图 2(b)，(c)，(d)分别为 Fe^{3+}，Ba^{2+}，Sc^{3+} 所对应的元素分布情况，可以看出颜色分布均匀，说明各元素在样品中分布均匀。

表 2 为溶胶凝胶法样品中各个元素原子百分比，用以确定样品的元素含量分布。计算得出的元素比例与样品 $BaFe_{10.2}Sc_{1.8}O_{19}$ 的元素比例相似，表明制备出的样品是 M 型六角铁氧体 $BaFe_{10.2}Sc_{1.8}O_{19}$。

表 2　溶胶凝胶法样品的面分布原子百分比　%

元素	Fe	Sc	Ba
原子百分比	32.78	6.86	3.45

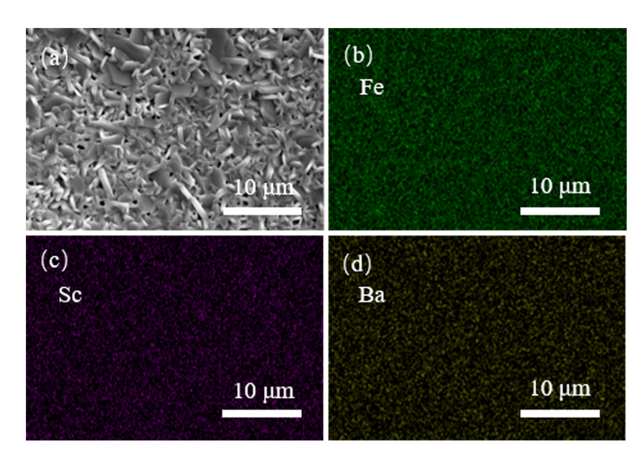


图 3　溶胶凝胶法 $BaFe_{10.2}Sc_{1.8}O_{19}$ 样品的 SEM 和 EDS 分析

2.3　样品的磁性能分析

分别研究溶胶凝胶法和固相法制备的样品的磁性能。图 4(a)为使用溶胶凝胶法制备的样品的磁化强度随温度的变化(MT)曲线，从图 4(a)可看出，曲线在 330 K 左右出现了明显的类反铁磁异常峰，这表明样品在该温度附近存在磁相变。根据文献[15]，推测该相变点对应样品可能发生从亚铁磁到锥形磁结构的相变(从高温到低温)，该相变温度是样品的锥形磁结构相变点 T_{cone}。图 4(b)为固相法制备样品的 MT 曲线，可以看出样品的相变点在 250 K 左右，这与溶胶凝胶法制备样品的结果有很大不同，推测是固相法制备样品存在“富钪相”的缘故，实际掺杂进入样品的 Sc 元素小于理论值，导致相变点并未提升到目标温度。

对于六角铁氧体，其锥形磁结构相变温区以下的磁滞迴线(MH 曲线)比较有特点，呈现出两步增大然后到饱和的行为。在零磁场下，样品为纵向锥形磁结构，随着磁场强度的增大，纵向锥形磁结构在磁场的作用下向垂直于 c 轴方向倾斜，逐渐转变为横向锥形磁结构，这个过程在 MH 曲线中表现为磁化强度快速增大；继续增大磁场强度，横向锥形磁结构的锥角在磁场的作用下逐渐减小，直到消失，这在 MH 曲线中表现为出现斜坡，这个斜坡的斜率比前边的阶段要小；继续增大磁场强度，磁结构转变为亚铁磁结构，此时 MH 曲线趋于饱和。为进一步确定此相变点是否是锥磁结构相变点，分别对溶胶凝胶法制备样品相变点上下的 MH 曲线进行测试。如图 5(a)为溶胶凝胶法样品的室温 MH 曲线，可发现样品的 MH 曲线明显分为 3 段：第一段是 0～0.5 T 磁场范围，数字 1 所在区域，这期间磁矩随磁场强度的增大快速增大；第二段是 0.5～3 T 磁场范围，数字 2 所在区域，这个过程磁化强度随磁场强度的增大逐渐呈现斜坡状；第三

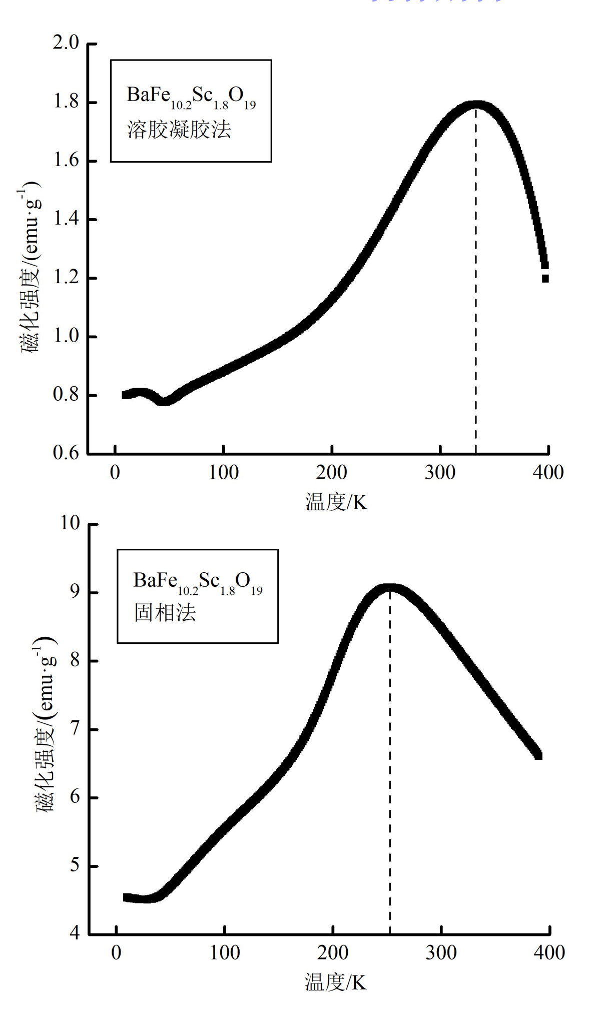


图 4　溶胶凝胶法和固相法样品的 MT 曲线

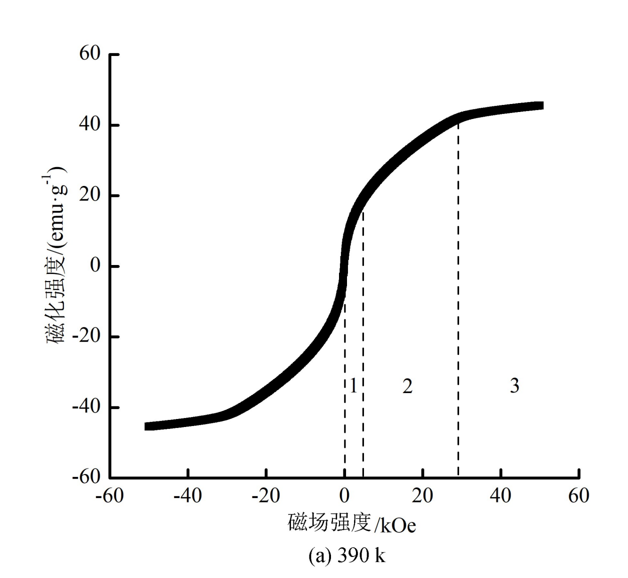
段是在 3 T 之后，曲线饱和，数字 3 所在的区域。这个行为就是锥形磁结构所体现出来的磁滞迴线行为，在 Y 型与 Z 型六角铁氧体的研究工作中已被报道[21-24]。根据反 DM 相互作用，横向锥形结构可在磁场作用下产生电极化 P，也就是在室温下存在磁电耦合效应。图 5(b)为在 390 K 得到的样品的 MH 曲线，曲线呈现出典型的软磁行为，并未呈现出类似 300 K 下测试得到的分段行为。因此，样品在 390 K 不存在磁电耦合行为，说明在 330 K 的相变点为锥形磁结构相变点 T_{cone}。

与溶胶凝胶法样品的 MH 曲线相比，固相法样品的室温 MH 曲线(图 6)，样品在很小的外加磁场下就达到了饱和，在这之中未出现异常现象，因此固相法样品在室温下不存在磁电耦合行为。因此只对使用溶胶凝胶法制备的样品的磁介电效应进行了测试。

2.4　磁介电效应分析

为研究样品在室温下的磁电耦合情况，测试了样品在 300 K 的磁介电效应。磁介电效应是指材料的





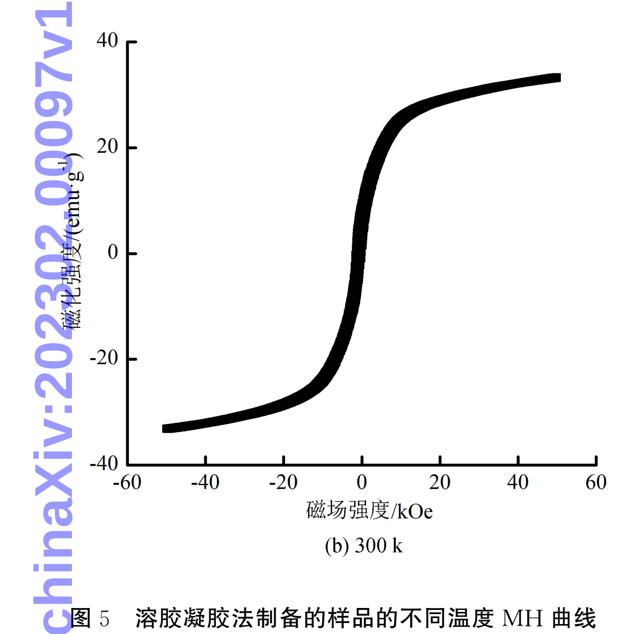


图 5　溶胶凝胶法制备的样品的不同温度 MH 曲线

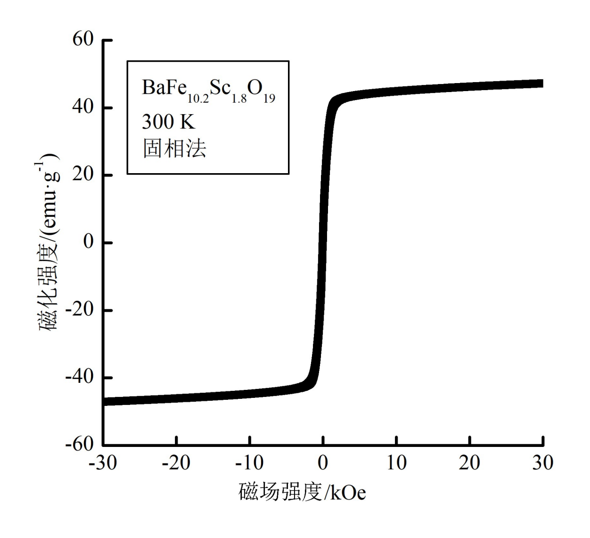


图 6　固相法制备样品的室温 MH 曲线

介电常数随外加磁场的变化而变化的现象，磁介电效应强弱[25]可表示为

$$MD=\frac{[\varepsilon(H)-\varepsilon(0)]}{\varepsilon(0)}\times 100\%。\tag{2}$$

其中：MD 表示磁电容；ε(0)为无外加磁场样品的介电常数；ε(H)为外加磁场样品的介电常数。

图 7(a)为样品在室温下磁化强度随磁场的变化曲线，图 7(b)为样品在相同温度、100 kHz 频率测得的磁电容随磁化强度的变化曲线。通过磁电容曲线可看出，室温下 MD 对磁场有很强的依赖性，这种行为与 Z 型、M 型六角铁氧体的磁电耦合效应的行为相似[15,25]。在 300 K 下，磁电容和磁化强度随磁场变化曲线几乎相同，都是随着磁场强度的增大逐渐增大，然后在高磁场下经过一个拐点之后饱和，且它们的饱和点所对应的磁场大小几乎相同，如图 5(a)中虚线所示。两者之间的拐点是有关联的，表明磁电容和磁化强度随磁场的变化行为一致。对于磁电容随磁场的变化，可理解为：在虚线左边的区域，纵向圆锥结构迅速转向横向圆锥结构，诱导铁电极化，表现出磁电容迅速增大；在两虚线中间区域，随着磁场强度的增大，锥角逐渐缓慢缩小，表现为磁电容缓慢增大；在虚线右边区域，磁结构转变为线性亚铁磁结构，不

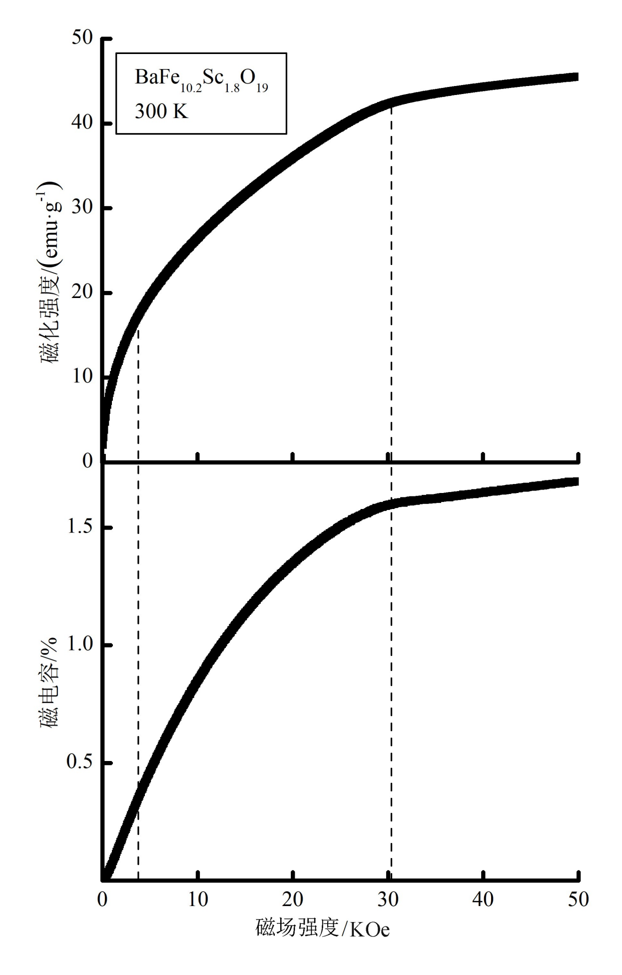


图 7　样品在 300 K 的磁化强度和磁电容随磁场变化的曲线

再诱导铁电极化，磁电容不再发生变化。体系的铁电极化可利用反 DM 相互作用来理解。结果表明，该锥形磁结构能够诱导铁电极化。

为进一步确认 330 K 相变点为锥形磁结构相变点，测试了 390 K 下磁电容随磁场强度的变化情况。图 8 为 390 K、100 kHz 下样品的磁电容随磁场强度的变化曲线，与 300 K 相比，390 K 条件下磁电容随磁场强度的增大近乎线性增大，并未出现与锥形磁结构的磁电容随磁场强度变化的特点，进一步验证了 330 K 处的相变点为锥形磁结构相变点，在室温下存在磁电耦合行为。

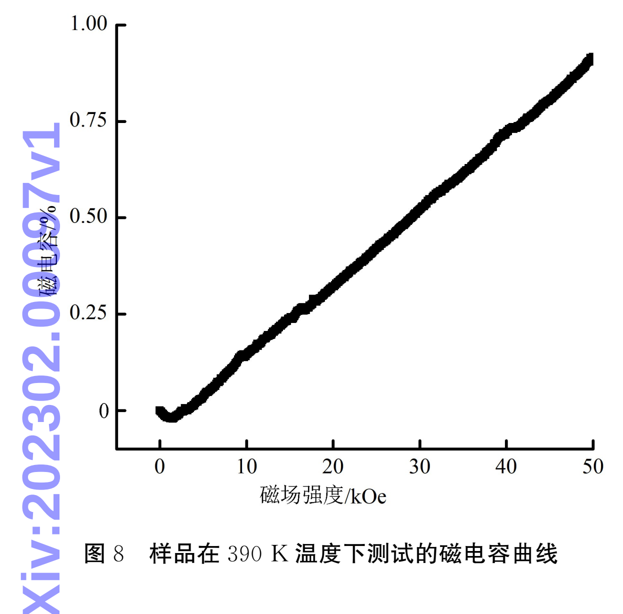


图 8　样品在 390 K 温度下测试的磁电容曲线

3 结束语

分别使用固相法、溶胶凝胶法 2 种方法制备 $BaFe_{10.2}Sc_{1.8}O_{19}$ 样品。XRD 分析结果表明，所制样品均为纯相，从 SEM 图像可发现，固相法样品存在不均匀的现象，即存在“富钪相”；溶胶凝胶法样品晶粒呈六角形形貌，相对于固相法样品，其晶粒明显减小且大小均匀，EDS 分析结果表明，溶胶凝胶法样品成分分布均匀。

溶胶凝胶法样品磁化强度随温度的变化曲线表明，在 330 K 存在磁相变，结合以前研究结果及通过 300 K 和 390 K 样品磁滞迴线测试，判断此相变点为锥形磁结构相变点；磁电容随磁场强度变化表现出与磁化强度随磁场强度变化类似的情况，表明锥形磁结构可诱导铁电极化，该铁电极化可根据反 DM 相互作用模型来理解。而固相法制备的样品的相变点在 250 K 左右，室温下的磁滞迴线并未表现出磁电耦合的特征，因此，其在室温下不存在磁电耦合行为。

该项研究工作可为优良的六角铁氧体的制备、相关磁电耦合的机理以及进一步应用提供实验依据。

参考文献：

[1] CHUN S H, CHAI Yisheng, JEON B G, et al. Electric field control of nonvolatile four-state magnetization at room temperature[J]. Physical Review Letters, 2012, 108(17): 177201.

[2] WANG J, NEATON J B, ZHENG H, et al. Epitaxial $BiFeO_3$ multiferroic thin film heterostructures[J]. Science, 2003, 229(5613): 1719-1722.

[3] YIN Li, MI Wenbo. Progress in $BiFeO_3$-based heterostructures: materials, properties and applications[J]. Nanoscale, 2020, 12(2): 477-523.

[4] KITAGAWA Y, HIRAOKA Y, HONDA T, et al. Low-field magnetoelectric effect at room temperature[J]. Nat Mater, 2010, 9(10): 797-802.

[5] HIROSE S, URUSHIHARA D, ASAKA T, et al. Improved room-temperature magnetoelectric effect and crystal structure in polycrystalline $BaSrCo_2Fe_{11}AlO_{22}$[J]. Applied Physics Letters, 2021, 118(6): 062407.

[6] KIMURA T, LAWES G, RAMIREZ A P. Electric polarization rotation in a hexaferrite with long-wavelength magnetic structures[J]. Physical Review Letters, 2005, 94(13): 137201.

[7] HIROSE S, HARUKI K, ANDO A, et al. Effect of high-pressure oxygen annealing on electrical and magnetoelectric properties of $BaSrCo_2Fe_{11}AlO_{22}$ ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2015, 98(7): 2104-2111.

[8] UEDA H, TANAKA Y, WAKABAYASHI Y, et al. Insights into magnetoelectric coupling mechanism of the room-temperature multiferroic $Sr_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ from domain observation[J]. Physical Review B, 2019, 100(9): 094444.

[9] TOKUNAGA Y, KANEKO Y, OKUYAMA D, et al. Multiferroic M-type hexaferrites with a room-temperature conical state and magnetically controllable spin helicity[J]. Physical Review Letters, 2010, 105(25): 257201.

[10] SHEN Shipeng, SUN Young. Magnetoelectric multiferroicity and quantum paraelectricity in hexaferrites[J]. Science China Physics, Mechanics and Astronomy, 2018, 62(4): 047501.

[11] SODA M, ISHIKURA T, NAKAMURA H, et al. Magnetic ordering in relation to the room-temperature magnetoelectric effect of $Sr_3Co_2Fe_{24}O_{41}$[J]. Physical Review Letters, 2011, 106(8): 087201.

[12] ZHAI Kun, WU Yan, SHEN Shipeng, et al. Giant magnetoelectric effects achieved by tuning spin cone symmetry in Y-type hexaferrites[J]. Physical Review Let-

ters, 2017, 8(1): 519.

[13] KATSURA H, NAGAOSA N, BALATSKY A V. Spin current and magnetoelectric effect in noncollinear magnets[J]. Physical Review Letters, 2005, 95(5): 057205.

[14] SERGIENKO I A, DAGOTTO E. Role of the Dzyaloshinskii-Moriya interaction in multiferroic perovskites[J]. Physical Review B, 2006, 73(9): 094434.

[15] TANG Rujun, ZHOU Hao, YOU Wenlong, et al. Room-temperature multiferroic and magnetocapacitance effects in M-type hexaferrite $BaFe_{10.2}Sc_{1.8}O_{19}$[J]. Applied Physics Letters, 2016, 109(8): 082903.

[16] WANG Liaoyu, WANG Dunhui, CAO Qingqi, et al. Electric control of magnetism at room temperature[J]. Scientitic Reports, 2012, 2: 223.

[17] ZHU Qishan, TANG Rujun, ZHOU Hao, et al. Impedance spectroscopy and conduction mechanism of magnetoelectric hexaferrite $BaFe_{10.2}Sc_{1.8}O_{19}$[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2019, 102(7): 4038-4047.

[18] ZHANG Weihu, ZHU Qishan, TANG Rujun, et al. Temperature dependent magnetic properties of conical magnetic structure M-type hexaferrites $BaFe_{10.2}Sc_{1.8}O_{19}$ and $SrFe_{10.2}Sc_{1.8}O_{19}$[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 750: 368-374.

[19] BEHERA P, RAVI S. Effect of Ni doping on structural, magnetic and dielectric properties of M-type barium hexaferrite[J]. Solid State Sciences, 2019, 89: 139-149.

[20] GULBADAN S, EJAZ S R, NIZAMANI A H, et al. Structural elucidation and dielectric behavior evaluation of sol-gel synthesized Co-Al co-substituted M-type hexaferrite materials[J]. Ceramics International, 2020, 46(4): 4914-4923.

[21] LI L Y, WANG W, LI P Z, et al. Anisotropic spin-driven ferroelectricity and magnetoelectric effect in a Y-type hexaferrite[J]. Applied Physics Letters, 2021, 118(14): 142902.

[22] CHEN Xinghan, ZHAI Kun, QIAN Guoyu, et al. Enhanced room-temperature magnetoelectric coupling effects in c-axis oriented polycrystalline $BaSrCo_{2-x}Mg_xFe_{11}AlO_{22}$[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2021, 104(7): 3334-3343.

[23] WU Chongsheng, LIU Qian, YIN Qisheng, et al. Room-temperature multiferroic properties of Al-doped hexaferrites sintered at high oxygen atmospheric concentrations[J]. Ceramics International, 2021, 47(15): 21398-21403.

[24] SHEN Jian, JIANG Chen, LI Chaoyang, et al. Investigation of magnetic properties of $Sr_3(Co,Zn)_2Fe_{24}O_{41}$ Z-type hexaferrites[J]. Materials Research Express, 2019, 6(6): 066111.

[25] ZHANG Xin, ZHAO Y G, CUI Y F, et al. Magnetodielectric effect in Z-type hexaferrite[J]. Applied Physics Letters, 2012, 100(3): 032901.

实习编辑：高波